

# BEST AVAILABLE COPY

**A vapour depositing method and an apparatus therefor.**

**A vapour depositing method and an apparatus therefor.**

Patent Number: ☐ EP0504886, B1

Publication date: 1992-09-23

Inventor(s): ONO SHOICHI (JP); IKEDA FUMIHIDE (JP); MIKOSHIBA NOBUO (JP); MUROTA JUNICHI (JP); SAKURABA MASAO (JP); KUROKAWA HARUSHIGE (JP)

Applicant(s): KOKUSAI ELECTRIC CO LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP4291916

Application Number: EP19920104795 19920319

Priority Number(s): JP19910056931 19910320

IPC Classification: C23C16/48; C30B25/10

EC Classification: C30B25/10B, C23C16/48D

EC Classification: C30B25/10B; C30B25/10B+29/08; C23C16/48D

Equivalents: DE69224541D, DE69224541T, JP2680202B2

## Abstract

A vapor deposition apparatus and method in which pulse waveform light is applied to a sample sealed in a reaction chamber. The sample is exposed to gaseous material while the pulse waveform light is applied creating one or plural atomic layers. Alternate layers of plural substances or alternate multiple layers of plural substances can be formed by alternating the introduction of gaseous materials with the application of pulse waveform light.

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成4年(1992)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数11(全 17 頁)

(71)出願人 000001122  
国際電気株式会社  
東京都港区虎ノ門2丁目3番13号

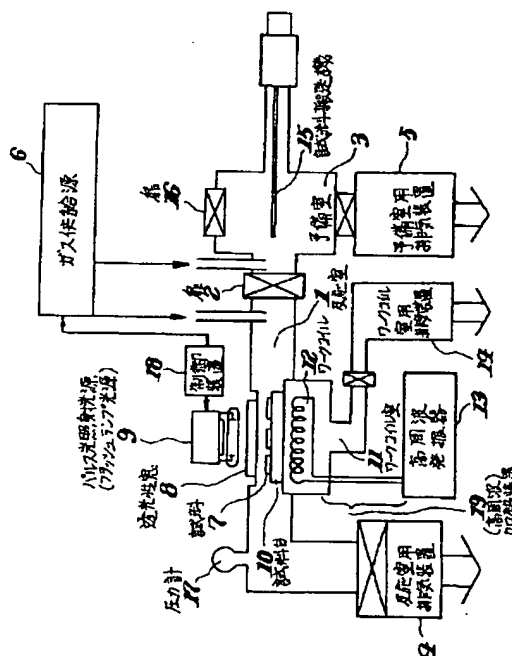
(72)発明者 室田 淳一  
宮城県仙台市青葉区土樋1-6-23-403

(72)発明者 小野 昭一  
宮城県仙台市青葉区柏木2-4-55

(72)発明者 櫻庭 政夫  
北海道札幌市中央区界川2-4-35

(72)発明者 御子柴 宜夫  
宮城県仙台市太白区八木山本町2-30-18

(74)代理人 弁理士 石戸 元



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応室(1)内に設置された試料(7)をガス供給源(6)より導入された原料ガスに曝した状態で、パルス光照射光源(9)によりパルス光を試料(7)に照射することによって1回の照射毎に1原子層又は数原子層の薄膜を成長させることを特徴とする気相成長方法。

【請求項2】 反応室(1)内への原料ガスの導入とパルス光の照射を制御装置(18)により関連付けて制御し、2種以上の原料ガスを同時に又は交互に入れ換え、試料(7)に混晶物質や異種物質を原子層状に成長させることを特徴とする請求項1の気相成長方法。

【請求項3】 原料ガスの導入中にパルス光を1回又は2回以上照射することを特徴とする請求項2の気相成長方法。

【請求項4】 パルス光を照射する前に、試料(7)を加熱装置(19)により加熱することにより、試料(7)表面の吸着物を昇温脱離させる工程と、その後試料(7)温度を脱離温度より低くした後、原料ガスを導入して試料(7)を原料ガスに曝す工程とを含むことを特徴とする請求項1～3の気相成長方法。

【請求項5】 パルス光照射による薄膜の形成の前又は後或いはパルス光照射の間に、試料(7)を一定に加熱し、原料ガスを化学的に反応させて薄膜を形成させる工程を含むことを特徴とする請求項1～4の気相成長方法。

【請求項6】 パルス光はフラッシュランプ光であることを特徴とする請求項1～5の気相成長方法。

【請求項7】 試料(7)を設けた反応室(1)と、この反応室(1)内に原料ガスを導入するガス供給源(6)と、反応室(1)内の試料(7)表面に透光性窓(8)を通してパルス光を照射するパルス光照射光源(9)とよりなる気相成長装置。

【請求項8】 ガス供給源(6)による反応室(1)内への原料ガスの導入とパルス光照射光源(9)による試料(7)へのパルス光の照射を関連付けて制御する制御装置(18)を設けることを特徴とする請求項7の気相成長装置。

【請求項9】 試料(7)を加熱する加熱装置(19)を具備してなる請求項7、8の気相成長装置。

【請求項10】 加熱装置(19)は高周波加熱装置であることを特徴とする請求項9の気相成長装置。

【請求項11】 パルス光照射光源(9)はフラッシュランプ光源であることを特徴とする請求項7～10の気相成長装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は反応室内の試料に原料ガスの供給により原子層状に薄膜を気相成長する方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】通常の気相成長方法は図1を参照して説明すると、反応室1内にガス供給源6により原料ガスを流通させながら反応室1内の試料7を高周波加熱装置19により加熱して試料7表面にCVD膜を成長させる方法であり、このような方法では試料7表面に吸着と反応が連続的に生じ、原子層状の薄膜形成は極めて困難であった。

【0003】従来、原子層状に成長させる気相成長では、対象物質として化合物半導体が用いられていた。例えばGaAsにおいて、Asの上にはAsが付着しないという特徴を生かして原子層状にGaAsを形成する方法がある。

【0004】又、原料ガスを表面に吸着させ、その後気相中の原料ガスを排気し、光照射などの方法で吸着した物質を分解・反応させるということを繰り返す方法がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の方法ではSiやGeなどの元素半導体で実現されていない。後者の方法では、有機系あるいはハロゲン系の原料ガスで実現されうが、水素化物系では、気相中の原料ガス排気時に、表面から吸着物質が脱離するという課題があった。

【0006】本発明は原料ガスが試料に単分子吸着し、しかもその吸着物が分解・反応後、次の吸着が完了するまでに時間を要するという現象を利用するもので、原料ガスの試料表面への吸着と表面での吸着した原料ガスの分解・反応を分離するために、試料表面に原料ガスを吸着させた後、パルス光により、吸着物を瞬時に分解・反応させることを特徴とし、その目的は原子層状に形成することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明方法は上記の課題を解決し上記の目的を達成するため、図1に示すように反応室1内に設置された試料7をガス供給源6より導入された原料ガスに曝した状態で、パルス光照射光源9によりパルス光を試料7に照射することによって1回の照射毎に1原子層又は数原子層の薄膜を成長させることを特徴とする。

【0008】又、本発明装置は同じ課題を解決し同じ目的を達成するため、図1に示すように試料7を設けた反応室1と、この反応室1内に原料ガスを導入するガス供給源6と、反応室1内の試料7表面に透光性窓8を通してパルス光を照射するパルス光照射光源9とよりなる。

## 【0009】

【作用】このような構成であるから、反応室1内にガス供給源6より原料ガスを導入して反応室1内の試料7をこの原料ガスで曝した状態で、パルス光照射光源9によりパルス光を試料7に照射することによって1回の照射

毎に1原子層又は数原子層の薄膜を成長させることができることになる。

【0010】換言すれば、試料7表面に原料ガスを吸着させた後、パルス光により吸着物を瞬時に分解・反応させ、原子層状に薄膜を形成することができることになる。

【0011】

【実施例】図1は本発明方法及び装置の1実施例の概略構成説明図である。本実施例は、反応室1、この反応室1に扉2を介して連なる予備室3、反応室1及び予備室3をそれぞれ減圧するための反応室、予備室用排気装置4、5、反応室1及び予備室3にガスを供給するためのガス供給源6及び反応室1内の試料7の表面に透光性窓8を通してフラッシュランプ光を照射するためのフラッシュランプ光源9とを備えている。

【0012】そして試料7を補助加熱するための試料台10とワークコイル室11、高周波をワークコイル室11内のワークコイル12に供給するための高周波発振器13、ワークコイル室11を減圧するためのワークコイル室用排気装置14、反応室1に試料7を搬送するために予備室3内に設けられた試料搬送機15、外部から試料7を予備室3に搬入するために予備室3に設けられた扉16及びガス供給源6による反応室1内への原料ガスの導入とフラッシュランプ光源9による試料7へのフラッシュ光の照射を関連付けて制御する制御装置18とを備えた構成となっている。なお、17は圧力計である。

【0013】次に、上述した装置を用いて膜を形成する方法について説明する。膜の形成は、次のような手順で行う。①反応室1とワークコイル室11をそれぞれ排気装置4、14で真空排気する。②次に真空排気状態の反応室1内にガス供給源6より水素などのキャリアガスを流入させる。

【0014】③予備室3を空素などのガスで大気圧状態にし扉16を開け、試料7を予備室3内の試料搬送機15に乗せた後、扉16を締める。④反応室1内に流入させているガスと同種のガスを予備室3内に流入させながら、予備室3内を排気装置5で減圧にする。

【0015】⑤扉2を開け、試料7を試料搬送機15により予備室3内から反応室1内に搬送し、試料台10に乗せ、搬送機15を予備室3内に戻し、扉2を閉める。⑥ワークコイル12に高周波発振器13より高周波を加え、試料台10を加熱し、その熱で試料7を加熱する。

【0016】なお、この加熱はフラッシュランプ光の照射時の原料ガスの分解・反応を促進させるため、もしくは、試料7表面の不要吸着物を昇温脱離させるため、もしくは、通常の化学気相成長法で薄膜を形成するために用いる。

【0017】⑦その後、原料ガスをガス供給源6より反応室1に流入させる。⑧次に、原料ガスが試料7表面に

吸着するのに必要な時間の後、フラッシュランプ光をフラッシュランプ光源9より透光性窓8を通して試料7表面に照射する。

【0018】ここで、反応室1内への原料ガスの流入とフラッシュランプ光の照射を制御装置18により関連付けて制御し、2種以上の原料ガスを同時もしくは交互に入れ換えてもよい。またフラッシュランプ光を照射後、別の原料ガスを流入させ、試料7の加熱により、異種の物質を成長させてもよい。

【0019】このような工程でたとえば単結晶シリコン上にゲルマニウムを形成する場合の手順の一例について図2を用いて説明する。反応室1に水素ガス200cc/minを流入させ、反応室1内圧力270Paとなっている状態で、単結晶シリコンウェハ(試料7)を試料台10に乗せ、図2の時間 $t_1$ で単結晶シリコンウェハを加熱(ウェハ温度 $T_c$ )し、400℃以上の温度 $T_0$ のウェハ表面の不要吸着物を昇温脱離させたのち、図2の時間 $t_2$ で230~290℃の温度 $T_c$ に下げる。

【0020】次に、時間 $t_3$ でゲルマンガス( $GeH_4$ )を反応室1内で1~20Paの分圧になるように導入し、ゲルマンガスが試料表面に吸着するのに要する時間 $t'_c$ 以上経た後の時間 $t_4$ よりパルス幅約1msec、パルス強度20J/cm<sup>2</sup>のキセノンフラッシュランプ光を単結晶シリコンウェハ表面に繰り返し照射した( $t_c$ はパルス光の繰り返し間隔)。

【0021】このような方法でゲルマニウムを堆積させた時の1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの膜厚を調べた。全圧力( $GeH_4 + H_2$ )が280Pa、ゲルマンガス( $GeH_4$ )分圧が13Paでパルス間隔 $t_c = 20$ 秒間の場合、図3に示すように、260~275℃の範囲で、温度によらず、ウェハの面方位がSi(100)とSi(111)上でそれぞれ1原子層/パルスのゲルマニウムの堆積が認められる。

【0022】図3中、○はSi(111)上での1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの厚さ、●はSi(100)上での1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの厚さ、aの破線はGe(111)の1原子層の厚さ、bの破線はGe(100)の1原子層の厚さを示す(以下図4~5同じ)。

【0023】パルス間隔が20秒間、全圧力( $GeH_4 + H_2$ )が280Pa、ウェハ補助加熱温度268℃の場合、ゲルマンガス分圧が13Pa以上で、図4に示すように1原子層/パルスのゲルマニウムの堆積が認められる。

【0024】全圧力( $GeH_4 + H_2$ )が280Pa、ウェハ補助加熱温度が268℃の場合、ゲルマンガス分圧が4.5Paでも、図5に示すように、パルス間隔が長くなれば、1原子層/パルスのゲルマニウムの堆積が認められる。

【0025】なお、230~290℃の温度では、フラ

ッシュランブ光を照射しなければ、ゲルマニウムの堆積は認められない。ウェハの面方位を変えると、ウェハ補助加熱温度が268℃、パルス間隔が20秒間、全圧力( $\text{GeH}_4 + \text{H}_2$ )が280Pa、ゲルマンガス分圧が13Paの場合、図6に示すように、それぞれの面方位に対応して、1原子層/パルスのゲルマニウムの堆積が認められる。

【0026】以上述べたように、試料を原料ガスに曝した状態で、パルス光を照射することにより、1回の照射ごとに、1原子層の薄膜を成長させることができることは明らかである。また、2種以上の原料ガスを同時に流入させ、混晶物質を原子層状に成長させることができることは、容易に類推できる。

【0027】さらに、反応室内への原料ガスの導入とフラッシュランブ光の照射を制御装置18により関連付けて制御し、①2種以上の原料ガスを図7に示すように交互に入れ換え、図8に示すような1原子層ごとに異種の物質のある多層原子層状の薄膜を形成することができる。ここで、 $\tau_A$ 、 $\tau_B$ はそれぞれA、B物質を形成するときのパルス間隔、 $\tau'_A$ 、 $\tau'_B$ はそれぞれA、B物質の原料となるガスが試料表面に吸着するのに要する時間、Cはウェハである。

【0028】②2種以上の原料ガスを図9に示すようにある時間毎に入れ換え、図10に示すような数原子層あるいは数十原子層ごとに異種の物質のある多層膜を形成することができる。

【0029】また③反応室内への原料ガスの導入とウェハの補助加熱温度も図11のように関連付けて制御し、図12に示すような数原子層あるいは数十原子層ごとに異種の物質のある多層膜を形成することができることは明らかである。

【0030】なお、上記において、パルス間隔は原料ガスが試料表面に完全に吸着被覆するのに要する時間以上であることが望ましく、また異種の原料ガスに入れ換えた後のパルス光の照射は、入れ換えた後の異種の原料ガスが試料表面に完全に吸着被覆するのに要する時間の後に行うことが望ましい。

【0031】また上記方法は、同一の反応室で異種の物質の多層構造を実現する例であるが、同様の反応室をつなげて、物質毎に、反応室を使い分け、異種物質の多層構造を実現してもよい。

【0032】また、パルス光照射光源9を用いない別の手段、例えば、図13に示すように、通常の気相成長方法による薄膜形成と上記方法とを組合せ、図14に示すような多層構造も実現可能になることは明らかである。図14でAは通常の化学気相成長方法を用いて形成した薄膜、Bはフラッシュランブ光により形成した薄膜、Cはウェハを示す。

【0033】なお、図13では、同一の反応室内で図14に示すような多層構造を実現する手順を示したが、フ

ラッシュランブを用いない別の手段での薄膜形成する機能をフラッシュランブを用いて薄膜形成する反応室につなげて、図14に示すような多層構造を実現できることは明らかである。

【0034】

【発明の効果】上述の説明より明らかなように本発明によれば、試料7を設けた反応室1と、この反応室1内に原料ガスを導入するガス供給源6と、反応室1内の試料7表面に透光性窓8を通してパルス光を照射するパルス光照射光源9とよりなるので、反応室1内にガス供給源6より原料ガスを導入して反応室1内の試料7をこの原料ガスで曝した状態で、パルス光照射光源9によりパルス光を試料7に照射することによって1回の照射毎に1原子層又は数原子層の薄膜を成長させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法及び装置の1実施例の概略構成説明図である。

【図2】キセノンフラッシュランブ光を単結晶シリコンウェハ表面に繰り返し照射した時のゲルマニウムを堆積させる手順の1例を示す説明図である。

【図3】キセノンフラッシュランブ光を単結晶シリコンウェハ表面に繰り返し照射した時の、1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの膜厚の単結晶シリコンウェハの温度依存性の説明図である。

【図4】キセノンフラッシュランブ光を単結晶シリコンウェハ表面に繰り返し照射した時の、1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの膜厚の反応室内のゲルマンガス分圧依存性の説明図である。

【図5】キセノンフラッシュランブ光を単結晶シリコンウェハ表面に繰り返し照射した時の、1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの膜厚のパルス間隔依存性の説明図である。

【図6】キセノンフラッシュランブ光を単結晶シリコンウェハ表面に繰り返し照射した時の、1パルス当たりの堆積ゲルマニウムの膜厚の基板面方位依存性の説明図である。

【図7】反応室内への原料ガスの導入とフラッシュランブ光の照射を関連付けて制御し、A物質の原料となるガスとB物質の原料となるガスを交互に入れ換え、1原子層ごとに異種の物質のある多層原子層状の薄膜を形成する手順の1例を示す説明図である。

【図8】図7に示す手順で1原子層ごとにAとBの物質のある多層原子層状の薄膜を形成した試料の断面図である。

【図9】反応室内への原料ガスの導入とフラッシュランブ光の照射を関連付けて制御し、A物質の原料となるガスとB物質の原料となるガスのある時間毎に入れ換え、数原子層あるいは数十原子層ごとに異種の物質のある多層膜を形成する手順の1例を示す説明図である。

【図10】図9に示す手順で数原子層あるいは数十原子

層ごとに異種の物質のある多層膜を形成した試料の断面図である。

【図11】反応室内への原料ガスの導入とフラッシュランプ光の照射を関連付けて制御し、かつ反応室内への原料ガスの導入と基板の補助加熱温度も関連付けて制御し、数原子層あるいは数十原子層ごとに異種の物質のある多層膜を形成する手順の1例を示す説明図である。

【図12】図11に示す手順で数原子層あるいは数十原子層ごとに異種の物質のある多層膜を形成した試料の断面図である。

【図13】通常の気相成長方法による薄膜形成とフラッシュランプ光を用いた薄膜形成を組合せ、異種物質の多層構造も実現する手順の1例を示す説明図である。

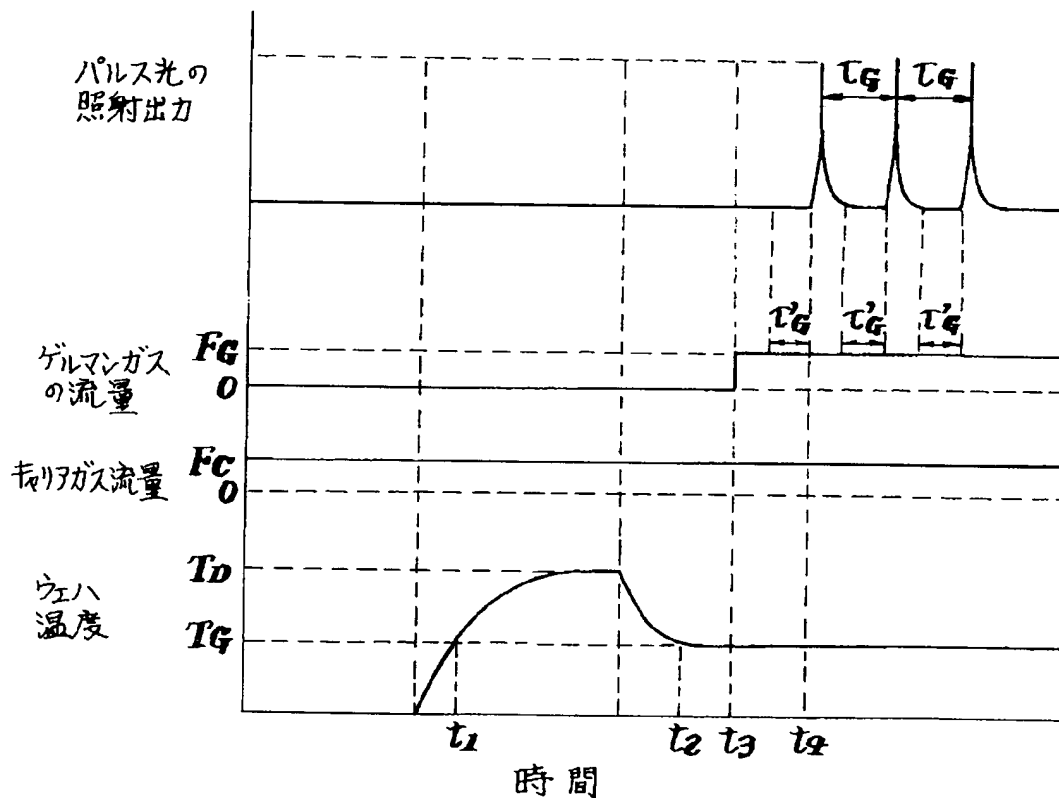
【図14】図13に示す手順で異種物質の多層構造も実現した試料の断面図である。

【符号の説明】

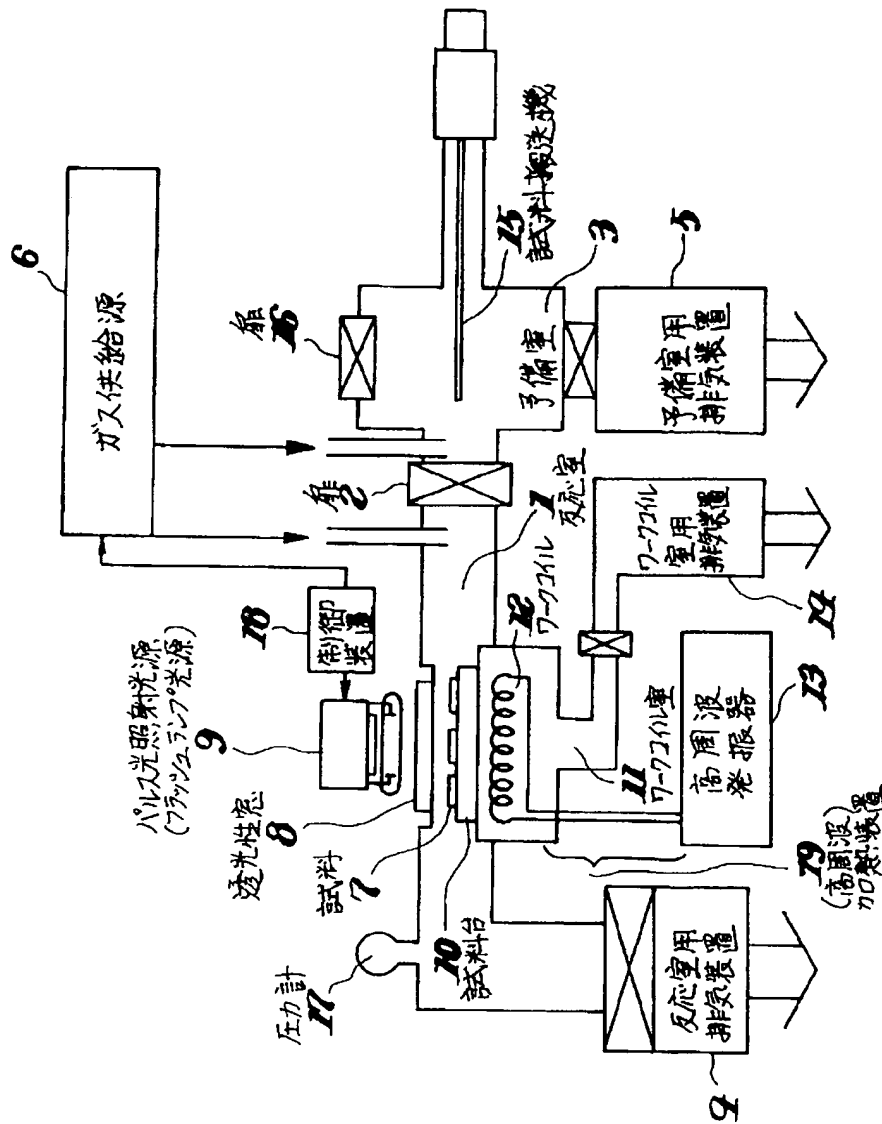
- 1 反応室  
2 扉

- 3 予備室  
4 反応室用排気装置  
5 予備室用排気装置  
6 ガス供給源  
7 試料  
8 透光性窓  
9 パルス光照射光源（フラッシュランプ光源）  
10 試料台  
11 ワークコイル室  
12 ワークコイル  
13 高周波発振器  
14 ワークコイル室用排気装置  
15 試料搬送機  
16 扉  
17 圧力計  
18 制御装置  
19 （高周波）加熱装置

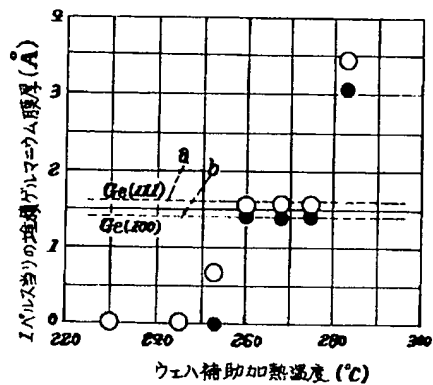
【図2】



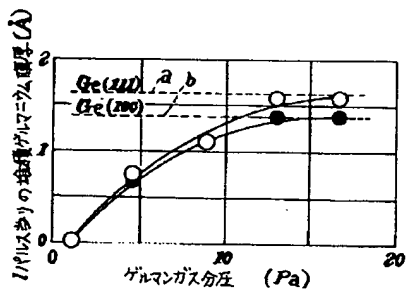
【図1】



【図3】



【図4】



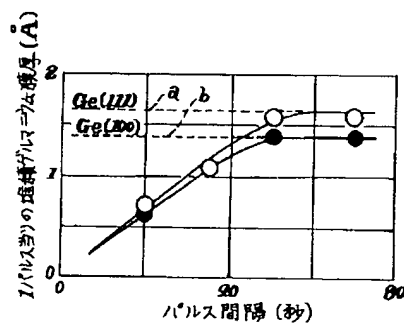
【図8】

B
A
B
A
C

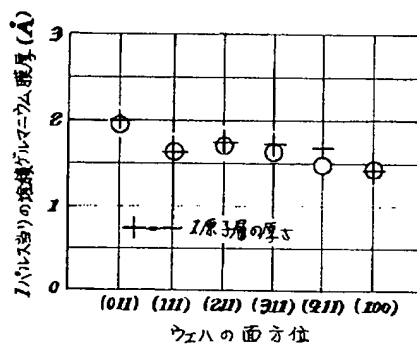
【図10】

B
B
B
A
A
A
C

【図5】



【図6】



【図12】

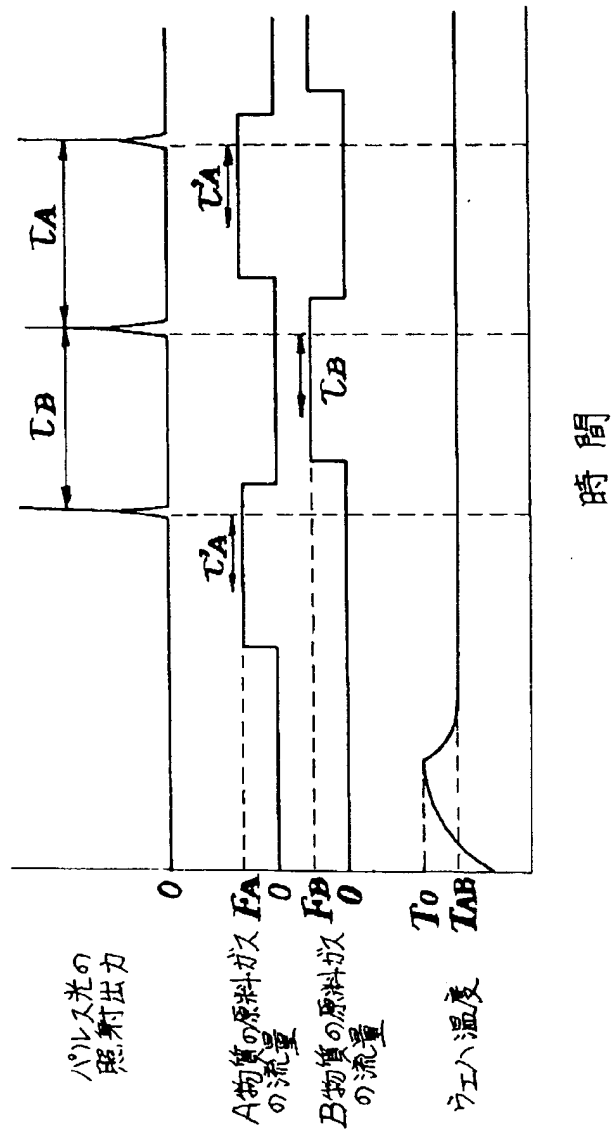
A
B
B
B
A
A
A
C

【図14】

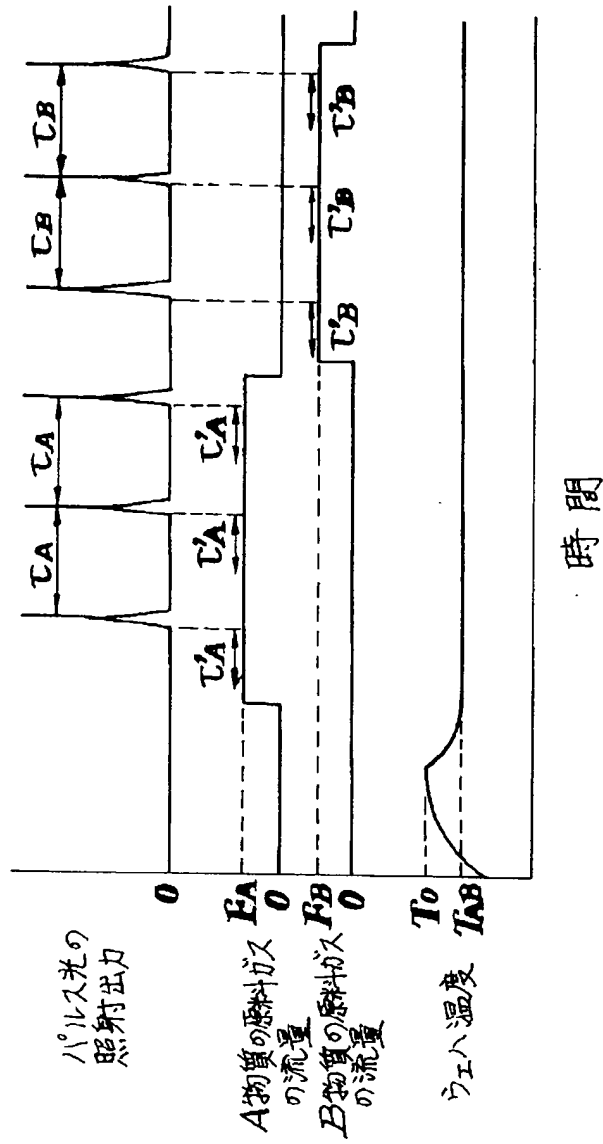
A
B
B
B
A
C



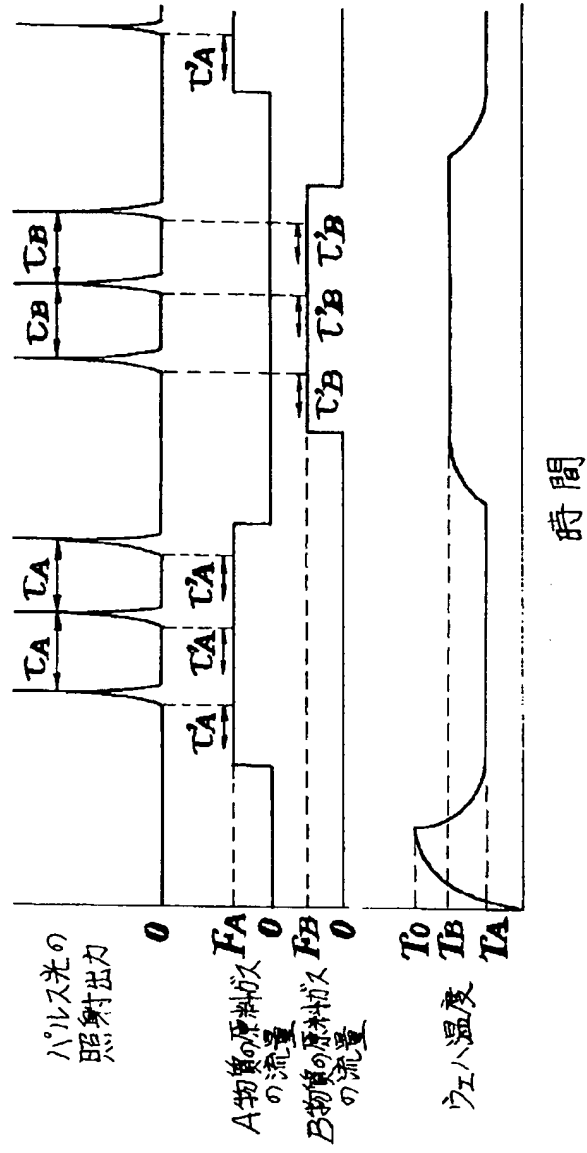
【図7】



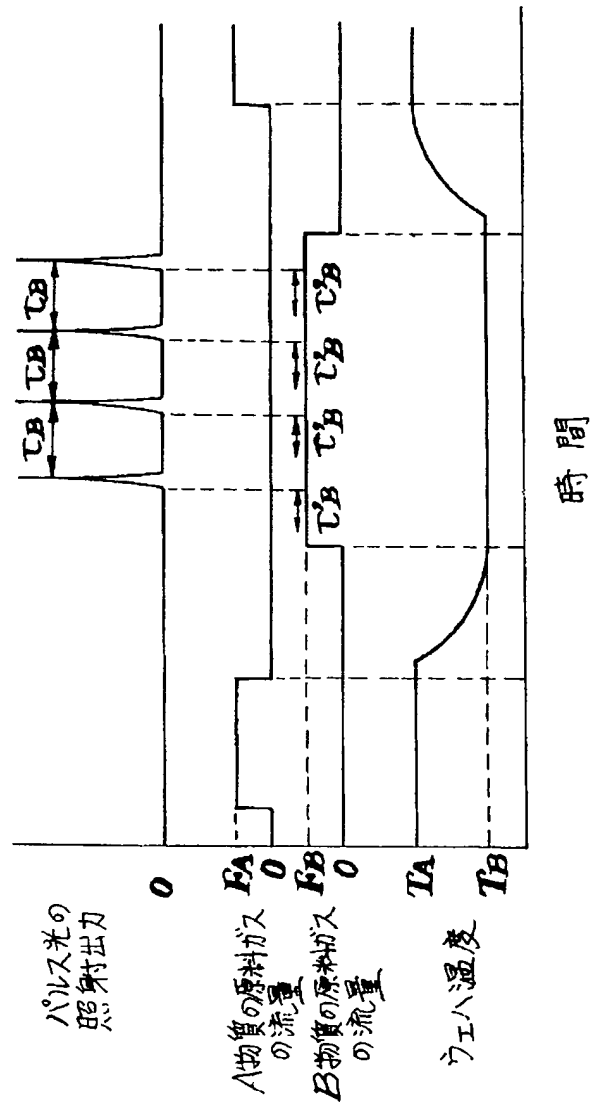
【図9】



【図11】



【図13】



【手続補正書】

【提出日】平成3年6月26日

【手続補正1】

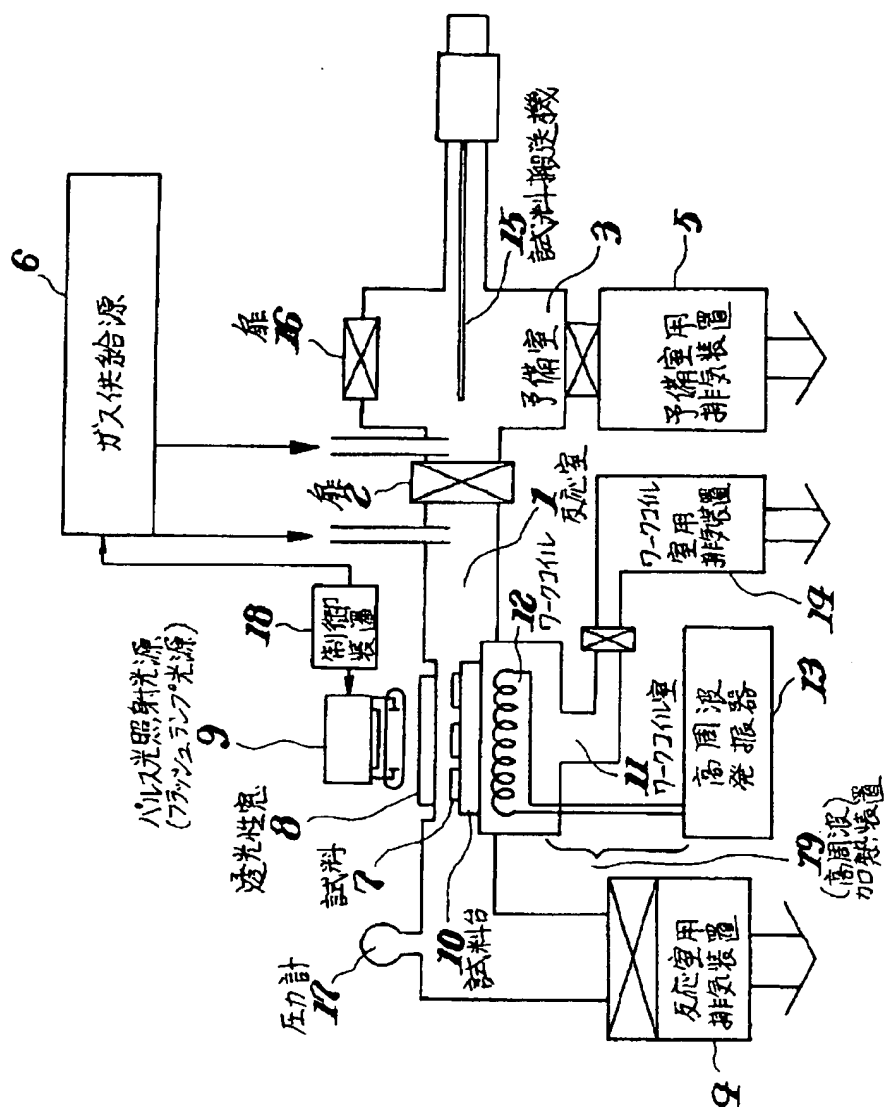
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

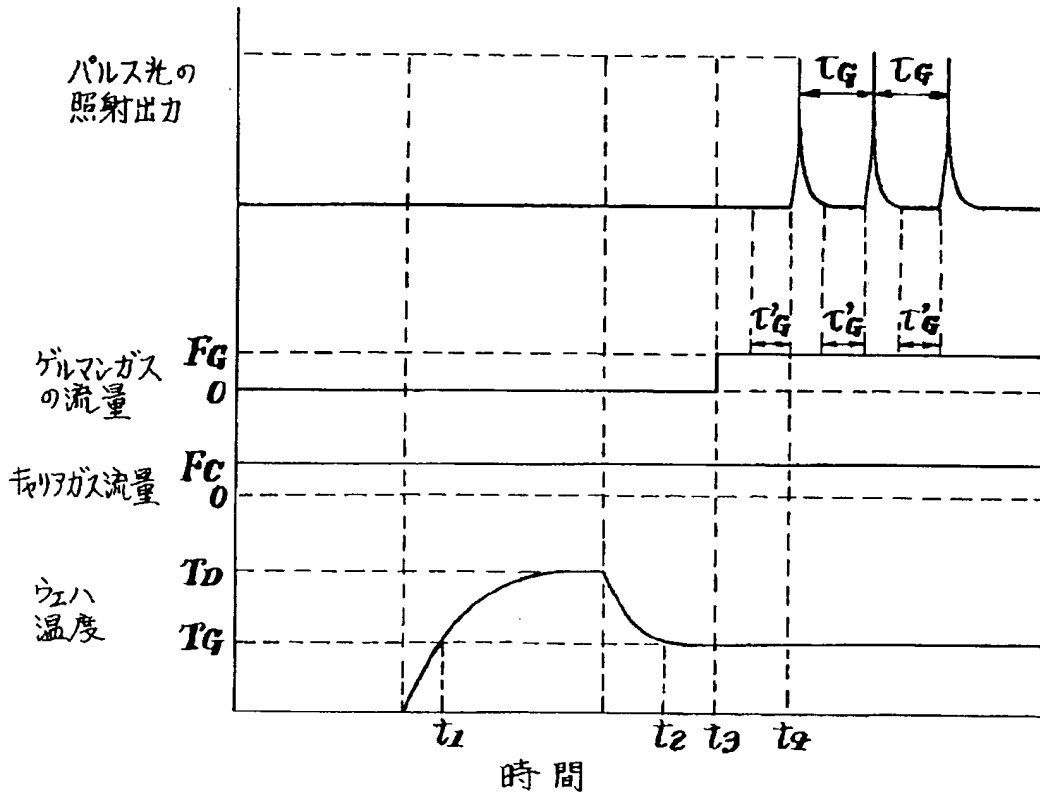
【補正方法】変更

【補正内容】

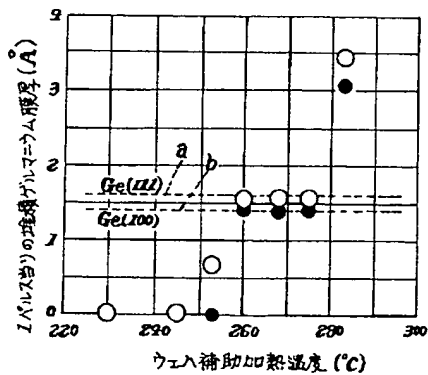
【図1】



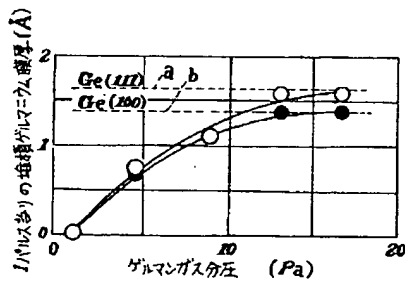
【図2】



【図3】



【図4】



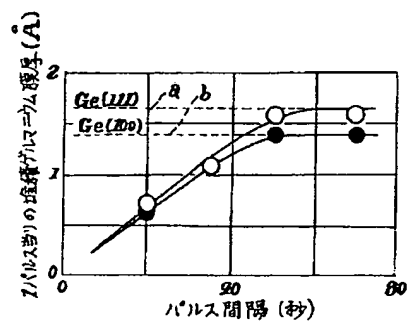
【図8】

B
A
B
A
C

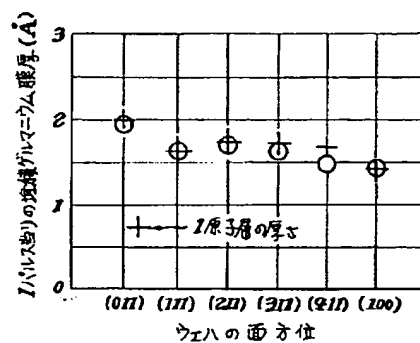
【図12】

A
B
B
B
A
A
A
C

【図5】



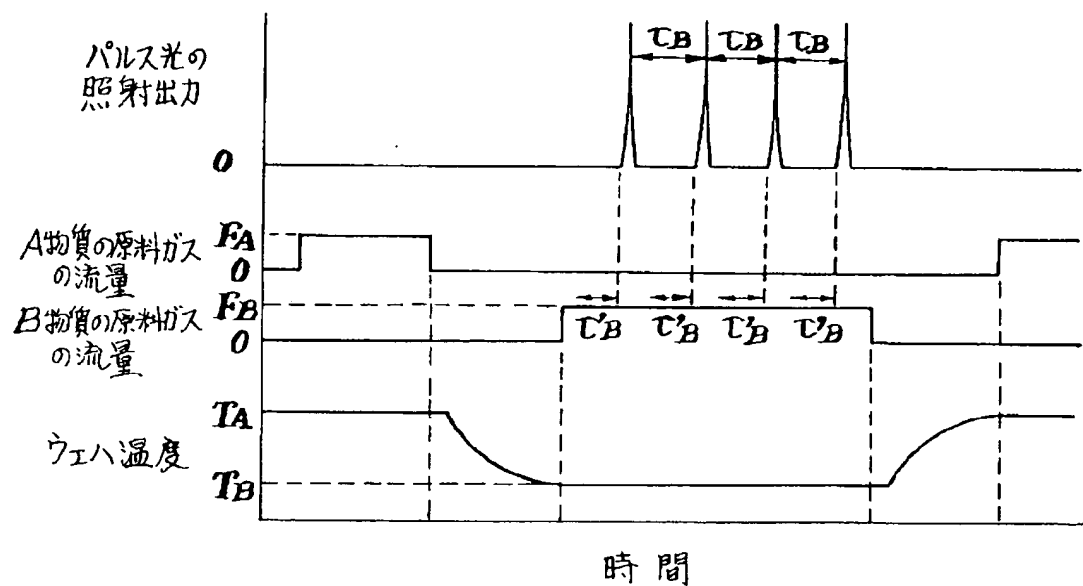
【図6】



【図10】

B
B
B
A
A
A
C

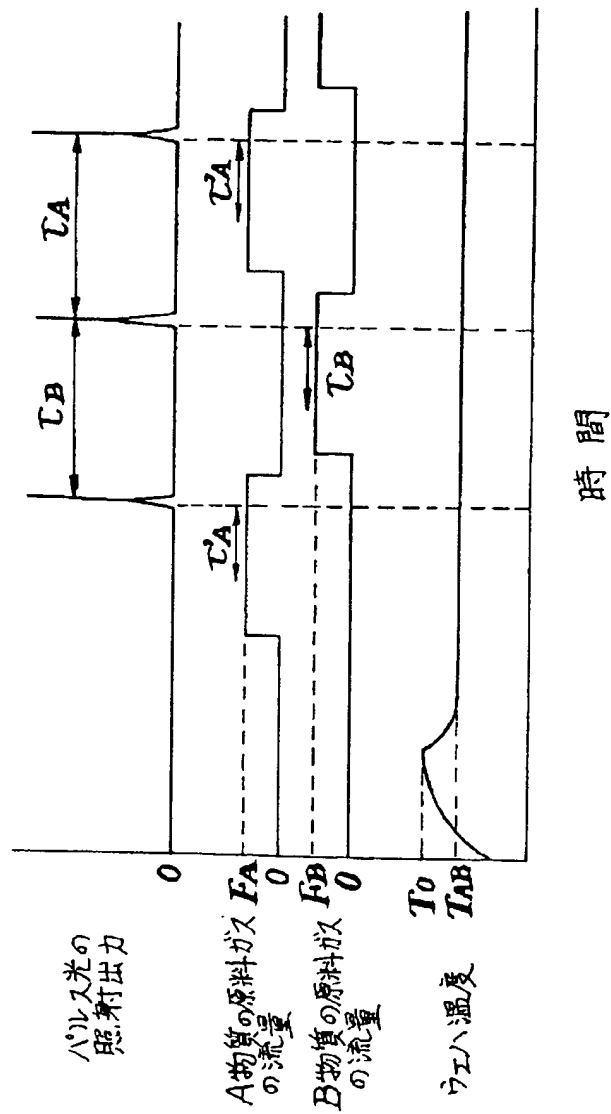
【図13】



【図14】

A
B
B
B
B
A
C

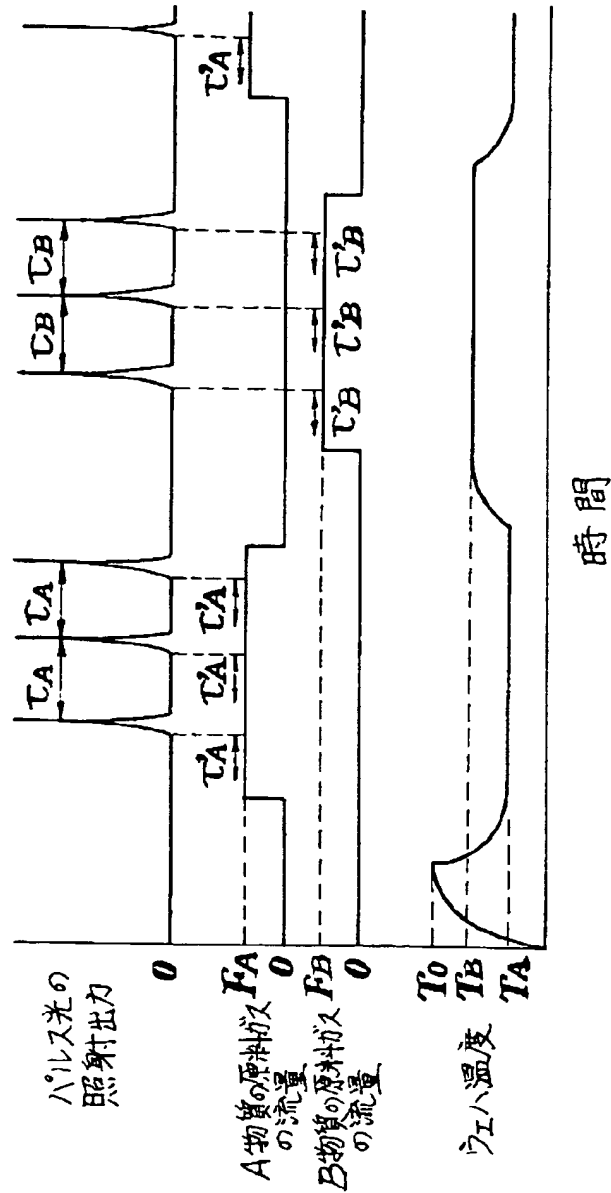
【図7】







【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 黒河 治重

東京都西多摩郡羽村町神明台2-1-1  
国際電気株式会社羽村工場内

(72)発明者 池田 文秀

東京都西多摩郡羽村町神明台2-1-1  
国際電気株式会社羽村工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**